

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-048038

(43)Date of publication of application : 16.02.1990

(51)Int.Cl.

B01J 13/14

(21)Application number : 63-197380

(71)Applicant : FUJI DEBUISON KAGAKU KK

(22)Date of filing : 08.08.1988

(72)Inventor : ITO MUTSUHIRO

NAGAI KATSUTOSHI

(54) SURFACE TREATMENT OF INORGANIC POWDER BY POLYMERIZATION WITH DEPOSITING INITIATOR

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To form coating films of an org. polymer on the separate surfaces of inorg. particles by adding a quat. alkylammonium salt and potassium or ammonium persulfate to a suspension of the inorg. powder and further adding a vinyl monomer.

**CONSTITUTION:** Inorg. powder is put in an aq. medium to prepare a suspension and an about 6–18C long chain quat. alkylammonium salt and potassium or ammonium persulfate are added to the suspension in about 1:2–1:4 molar ratio to deposit a slightly soluble double salt such as di(cetyltrimethylammonium) persulfate acting as a polymn. initiator on the surface of the powder. A vinyl monomer such as styrene is then added to the suspension and polymerized to coat the surface of the powder with a polymer such as polystyrene. Silica or metal oxide powder or glass beads of about 1μm–10mm diameter may be used as the inorg. powder. By this method, the surface of the inorg. powder can easily be coated with the polymer.

⑥ 日本国特許庁 (JP)

⑦ 特許出願公開

## ⑧ 公開特許公報 (A)

平2-48038

⑨ Int.Cl.<sup>9</sup>  
B 01 J 13/14

識別記号

序内整理番号

⑩ 公開 平成2年(1990)2月16日

8317-4G B 01 J 13/02

B

審査請求 米藤家 開求項の数 3 (全5頁)

⑪ 発明の名称 開始剤沈着重合法による無機粉体の表面処理方法

⑫ 特 願 昭63-197380

⑬ 出 願 昭63(1988)8月8日

⑭ 発明者 伊藤 勝 弘 愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地 富士デバイソン  
化学株式会社内

⑮ 発明者 長井 賢 利 山形県米沢市下花沢2-6-61

⑯ 出願人 富士デバイソン化学株式会社 愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地

⑰ 代理人 弁理士 足立勉 外2名

## 明 詳 告

## 1 発明の名称

開始剤沈着重合法による無機粉体の  
表面処理方法

## 2 特許請求の範囲

1 水媒体中に無機粉体を入れて膨潤させた堅  
硬液に、C<sub>6</sub>～C<sub>14</sub>程度の長鎖のアルキルアンモニウム四  
塩酸塩と過硫酸カリウム又は過硫酸アンモニウムとを  
添加した水系分散剤を、上記多孔体の通孔空間の  
合計以下の量供給することにより、上記通孔内部  
に上記水系分散剤を吸引させて、上記通孔内部の  
堅硬液に疎水性の開始剤となるビニルモノマを沈着して形成し、  
更にこの堅硬液にビニルモノマを添加して、重合  
を開始し上記無機粉体表面をポリマーで被覆すること  
を特徴とする開始剤沈着重合法による無機粉体  
の表面処理方法。

2 上記無機粉体として、上記ビニルモノマの  
倍より大きな径の細孔を多數備えた多孔体を用いて、  
上記通孔内部までポリマーで被覆することを特  
徴とする開求項1記載の開始剤沈着重合法による  
無機粉体の表面処理方法。

3 多数の細孔を備えた無機粉体の多孔体に、

C<sub>6</sub>～C<sub>14</sub>程度の長鎖のアルキルアンモニウム四  
塩酸塩と過硫酸カリウム又は過硫酸アンモニウムとを  
添加した水系分散剤を、上記多孔体の通孔空間の  
合計以下の量供給することにより、上記通孔内部  
に上記水系分散剤を吸引させて、上記通孔内部の  
堅硬液に疎水性の開始剤となるビニルモノマを沈着して形成し、  
その後ビニルモノマを加えることによって重合を開始して上記通孔内部をポリマーで被覆することを特徴とする開始剤沈着重合法による  
無機粉体の表面処理方法。

## 3 発明の詳細な説明

## 【装置上の利用分野】

本発明は、無機粉体の表面処理方法に関するもので、特にビニルモノマを用いた開始剤沈着重合法による  
無機粉体の表面処理方法に関するものである。

## 【従来の技術及びその課題】

従来より、例えば吸着剤又は酵素の担体等とし  
ては、各種の球状樹脂が提案されている。この種  
の樹脂は素材が有機ポリマーのみであるので、耐熱  
性、耐有機溶剤性、機械的強度等に問題がある。

## 特開平 2-48038(2)

この様な欠点を補うために、金属酸化物等からなる無機粉体に表面処理を施したのが提案されている。この表面処理の一つの方法としては、シリカ系等のカッピング角を用いて無機粉体の表面を有機物で被覆する方法が知られている。ところがこの方法では、表面処理層が不安定であること、表面処理部位の剥離が不可能であること、更に工程が複雑になりコストが高くなることなどの欠点があった。

また、上記カッピング剤を使用する代わりに、ビニルモノマを用いて無機粉体の表面を有機ポリマーで被覆しようとすると、重合が進むにつれて無機粉体同士が有機ポリマーによって結び付けられて凝集してしまい、塊状となつた無機粉体しか得られないという課題があった。

また特に、ビニルモノマを用いる場合の問題点は、無機粉体が多孔体である場合に顯著に現れ、上記の凝集によって多孔体の細孔が塞がれてしまうので、細孔の種々の利用ができなくなるという課題が生じていた。

-3-

更に、請求項3の発明は、

多孔の細孔を備えた無機粉体の多孔体に、C<sub>6</sub>～C<sub>14</sub>程度の長鎖のアルキルアンモニウム四級塩と過硫酸カリウム又は過硫酸アンモニウムとを添加した水系分散剤を、上記多孔体の細孔容積の合計以下の量供給することにより、上記細孔内部に上記水系分散剤を貯蔵させて、上記細孔内部の表面に重合反応の開始剤となる親水性の化合物を施設して形成し、その後ビニルモノマを加えることによって重合を開始して上記細孔内部をポリマーで被覆することを特徴とする開始剤沈着重合法による無機粉体の表面処理方法を費告とする。

ここで、上記無機粉体としては、粒径約1μm～100μmのシリカの他に、チタン、アルミニウム、鉄等の金属酸化物や、金属粉、ガラスビーズ等を用いることができ、その無機粉体が多孔体の場合には、細孔の内径約10μ～100μmのものを用いることができる。

また、C<sub>6</sub>～C<sub>14</sub>程度の長鎖のアルキルアンモニウム四級塩としては、セチルトリメチルアンモニ

本発明は、無機粉体の個々の表面に、有機高分子の被膜を形成することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

即ち上記目的を達するためになされた請求項1の発明は、

水系中に無機粉体を入れて懸濁させた懸濁液に、C<sub>6</sub>～C<sub>14</sub>程度の長鎖のアルキルアンモニウム四級塩と過硫酸カリウム又は過硫酸アンモニウムなどを加え、上記無機粉体の表面上に重合反応の開始剤となる親水性の化合物を沈着して形成し、更にこの懸濁液にビニルモノマを添加して、重合を開始し上記無機粉体表面をポリマーで被覆することを特徴とする開始剤沈着重合法による無機粉体の表面処理方法を費告とする。

また、請求項2の発明は、

上記無機粉体として、上記ビニルモノマの極より大きな径の細孔を多點構えた多孔体を用いて、上記細孔内部までポリマーで被覆することを特徴とする請求項1記載の開始剤沈着重合法による無機粉体の表面処理方法を費告とする。

-4-

ウムプロミド(CTABr)、オクタルトリメチルアンモニウムプロミト、ラウリルトリメチルアンモニウムプロミト、ステアリルトリメチルアンモニウムプロミド等を用いることができる。

また、上記混液のアルキルアンモニウム四級塩と過硫酸カリウム又は過硫酸アンモニウムとのモル比を、1：2～1：4に設定すると、反応が好適に行われ、均一な被覆が行われるので望ましい。

上記親水性の化合物とは、削剂は、過硫酸ジ(セチルトリメチルアンモニウム)([C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)である。

更に、上記ビニルモノマの原料としては、ステレン、メタクリル酸メチル、アクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、アタジエン、イソブレン等を用いることができる。

そして、重合によって生成されるポリマーとしては、例えばポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリ酢酸ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリブタジエン、ポリイソブレン等がある。

また、重合の際に通常の加熱による方法ではなく

-5-

-254-

-6-

特開平 2-48038(3)

く、REDOX系の開始剤として、還元剤を添加して反応を開始させてよい。このREDOX系の開始剤を用いる場合の還元剤としては、NaHSO<sub>3</sub>やアミン類が軽適である。

## 【作用】

請求項1の発明は、

まず無機粉体を水媒体中に入れることによって、無機粉体が導通する懸濁液を作成する。そしてこの懸濁液に、C<sub>6</sub>～C<sub>10</sub>程度の長鎖のアルキルアンモニウム四塩化カリウムとを加え、或は過酸酸カリウムに代わりに過酸酸アンモニウムを加えることにより、無機粉体の表面に疊合性の複合を形成する。次に、この懸濁液にビニルモノマを添加すると、上記無機粉体の表面上の複合が重合を開始する開始剤の投削をして、無機粉体の表面上でビニルモノマの重合が行われる。それによって無機粉体の表面はビニルポリマによって被覆される。

また、請求項2の発明は、

無機粉体として多数の細孔を備えた多孔体を用

-7-

## 【実施例】

以下に本発明の実施例を説明する。

## (第1実施例)

本実施例は、無機粉体として、多数の細孔を有する多孔体のシリカを用い、多孔体の細孔の内部の表面だけでなく多孔体の外側の表面もポリマで被覆するものである。

本実施例に用いる物質を第1表に示し、特にその中のシリカの特徴を第2表に示す。このシリカの測定は周知の分析方法を行った。このうち表面積は窒素吸着法を、細孔容積は水銀水ロシメータを用いて測定した。

第1表

物質名	数量	単位
シリカ	1.00	g
蒸留水	25.0	mL
C TABr	0.3	mmole
過酸酸カリウム	0.1	mmole
ステレン	3.03	mmole

-9-

-255-

-8-

## 第2表

測定分類	数値	単位
表面積	106.0	m <sup>2</sup> /g
細孔容積	0.91	mL/g
平均細孔径	33.7	Å
平均粒径	7.0	μm

上記物質を用いてシリカにポリマを被覆する処理として、まず蒸留水にシリカを加えて懸濁液を製造し、次に、その懸濁液に長鎖のアルキルアンモニウム四塩化であるセチルトリメチルアンモニウムプロミド(C TABr)を加え、更に複雑しながら過酸酸カリウムを加えた。次いでビニルモノマであるステレンを加えて、50℃の恒温槽の中で24時間重合を行った。その後、ケラボンを加えて重合を停止させ、沈殿物をメタノール・蒸留水で洗った後に乾燥させた。

この様にしてポリスチレンで被覆した多孔体について上記と同様に測定を行った。その測定結果をシリカベースで第3表に示す。

-10-

## 特開平 2-48038(4)

第3表

測定分類	数 値	単位
表面積	72.6	m <sup>2</sup> /g
細孔容積	0.837	m <sup>3</sup> /g
ポリスチレン	0.294	g/g

上記処理後のポリマの被覆状態を調べるために、メチレンブルー水溶液で原料のシリカ及び実施例のシリカを着色したところ、ポリマの被覆前の原料のシリカは着色されたが、被覆後のシリカには全く着色されなかった。これによって、ポリマの被覆は多孔体のシリカの全表面にわたって十分に行われていることが明かである。

また、ポリマの被覆前の状態を示す第2表と被覆後の状態を示す第3表とから明らかなように、被覆後では細孔容積が減少しているので、細孔内にもポリマの被覆が行われていることが確認される。

この様にして製造された本実施例のシリカは、各々のシリカの表面上で重合が行われ、また系中

-11-

施例と同量の、シリカ、過硫酸カリウム、スチレン等を用い、同様な手順で重合を行った。次にこのシリカの多孔体の被覆の状態を調べ、シリカベースで第5表に示す測定結果を得た。

第5表

測定分類	数 値	単位
表面積	537.0	m <sup>2</sup> /g
細孔容積	0.46	m <sup>3</sup> /g
ポリスチレン	0.152	g/g

上記第4表及び第5表から明らかのように、ポリマの被覆後においても細孔容積が変化していないので、細孔内はポリマで被覆されていないことが明かである。即ち、適当な細孔径の多孔体を選択することによって、細孔以外の多孔体の表面のみを選択性的にポリマで被覆することができる。(第3実施例)

本実施例は、微細なシリカではなく大型の球状シリカの多孔体を用いたものであり、細孔内を含めて全表面にポリマを被覆するものである。

に存在する C T A B r が分散剤としても作用するので、ポリマの被覆の處理中に凝集することがなく、流动性が良好であるという優れた効果がある。(第2実施例)

本実施例は、無機粉末として、第1実施例と同様にシリカの多孔体を用い、その細孔内以外の多孔体の表面をポリマで被覆するが、細孔内の表面はポリマの被覆を行わないものである。そのための構成として、ビニルモノマーの量(約 30 Å)よりも小さな量(約 25 Å)を有する細孔を備えた第4表に示すシリカの多孔体を用いる。

第4表

測定分類	数 値	単位
表面積	753.0	m <sup>2</sup> /g
細孔容積	0.46	m <sup>3</sup> /g
平均細孔径	25.0	Å
平均粒径	7.0	μm

上記シリカに対するポリマの被覆の処理は、 C T A B r を 0.6 mmole 用いる以外は、上記第1実

-12-

本実施例は、第6表に示すように第1実施例の 10 倍のスケールで処理を行った。尚、この状態シリカの多孔体の特徴を第7表に示す。

第6表

物質名	数量	単位
球状シリカ	10.0	g
蒸留水	250.0	ml
C T A B r	3.0	mmole
過硫酸カリウム	1.0	mmole
スチレン	30.3	mmole

第7表

測定分類	数 値	単位
表面積	67.0	m <sup>2</sup> /g
細孔容積	1.02	m <sup>3</sup> /g
平均細孔径	50.0	Å
平均粒径	2.3	μm

そして、上記物質を用いて、第1実施例と同様に重合等の処理を行って、球状シリカに対するポ

-13-

-256-

-14-

特開平 2-48038(5)

リマの被覆を行った。その処理統に、ポリマが被覆された多孔体を2つに割って調べると、多孔体の細孔内の表面及び細孔内以外の表面にもポリマが被覆されていた。

## (第4実施例)

本実施例は、上記第3実施例と同様な球状シリカを用いるが、細孔内のみをポリマで被覆するものである。

そのために、以下の第8表に示す分量の物質を調整した。

第8表

物質名	量	単位
球状シリカ	10.0	g
蒸留水	10.0	ml
CTABr	3.0	mmole
過硫酸カリウム	1.0	mmole
スチレン	30.3	mmole

そして、まずCTABr及び過硫酸カリウムを含んだ水溶液の量を、細孔容積の約計よりも少な

い10%調整する。この水溶液中に球状シリカを加えて混合することにより、水溶液を球状シリカの細孔内に被覆させ、そのままの状態で約1時間放置する。その後、第3実施例と同様にスチレンを加えて重合を行なってポリマの被覆を行う。

この様にしてポリマを被覆した球状シリカの多孔体を2つに割って調べると、細孔内のみがポリマで被覆されていた。即ち、上記構造を生成する水溶液の量を調整することにより、多孔体の細孔内のみを選択的にポリマで被覆することができる。

## 【発明の効果】

本発明は、無機粉体の表面に開始剤を沈着させた後に、ビニルモノマーを添加して重合を行うので、ほの小さな短波粉体の表面に容易にポリマの被覆を施すことができる。更に無機粉体として多孔体を用いる場合には、多孔体の細孔や開始剤の沈着の様に用いる水溶液の量を調節することにより、細孔内以外をポリマで被覆したり、細孔内のみを選択的に被覆することができる。

代理人 井瑞士 足立 勉 (ほか2名)